

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11315180 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 11 . 99**

(51) Int. Cl.

C08L 27/12
// C08J 5/00

(21) Application number: **11008644**

(22) Date of filing: **18 . 01 . 99**

(30) Priority: **06 . 03 . 98 JP 10 73130**

(71) Applicant: **NIPPON MEKTRON LTD**

(72) Inventor: **ENOKIDA TAKASHI**
YAMADA OKIMASA
YANAI YASUNARI
KANEGA ATSUSHI
KIN KITSUSAN

(54) **FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorine-containing copolymer composition having excellent roll processability and moldability and giving cross-linked products having excellent mechanical strengths.

SOLUTION: This fluorine-containing copolymer

composition comprises a fluorine-containing elastomer and a fluoro-resin having reaction points capable of reacting with a common crosslinked agent, respectively. The composition is preferably crosslinked and molded with a peroxide crosslinking system or a polyol crosslinking system. When a fluoro-resin having a softening point of $\approx 120^{\circ}\text{C}$ is used as the fluoro-resin, the remarkable improvement of low temperature characteristics are also simultaneously achieved.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-315180

(43) 公開日 平成11年(1999)11月16日

(51) Int.Cl.⁴
C 0 8 L 27/12
// C 0 8 J 5/00

識別記号
CEW

P I
C 0 8 L 27/12
C 0 8 J 5/00 CEW

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-8644
(22) 出願日 平成11年(1999)1月18日
(31) 優先権主張番号 特願平10-73130
(32) 優先日 平10(1998)3月6日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000230249
日本メクトロン株式会社
東京都港区芝大門1丁目12番15号
(72) 発明者 榎田 貴司
茨城県北茨城市中郷町松井124-29
(72) 発明者 山田 起正
茨城県北茨城市磯原町磯原1900-80
(72) 発明者 谷内 康徳
茨城県北茨城市磯原町本町2-4-7
(72) 発明者 金賀 淳
茨城県北茨城市華川町白堀591-301
(72) 発明者 金 吉山
茨城県北茨城市華川町白堀490
(74) 代理人 弁理士 吉田 俊夫

(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 ロール加工性および成形性にすぐれ、また機械的強度にすぐれた架橋成形品を与え得る含フッ素共重合体組成物を提供する。

【解決手段】 共通の架橋剤と反応する反応点をそれぞれに有する含フッ素エラストマーおよびフッ素樹脂よりなる含フッ素共重合体組成物。これは、好ましくはパーオキサイド架橋系またはポリオール架橋系によって架橋成形される。フッ素樹脂として軟化点120℃以上のものを用いた場合には、低温特性の顕著な改善も同時に達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共通の架橋剤と反応する反応点をそれぞれに有する含フッ素エラストマーおよびフッ素樹脂よりなる含フッ素共重合体組成物。

【請求項2】 共通の架橋剤と反応する反応点が導入された含フッ素エラストマーが、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少くとも一種の単量体と、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレンおよび炭素数1〜3の低級アルキル基を有するパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)よりなる群から選ばれた少くとも一種の単量体との共重合体である請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項3】 含フッ素エラストマーがフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合体である請求項2記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項4】 含フッ素エラストマーがフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体である請求項2記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項5】 共通の架橋剤と反応する反応点が導入されたフッ素樹脂が、フッ化ビニリデンおよびテトラフルオロエチレンよりなる群から選ばれた少くとも一種の単量体と、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレンおよび炭素数1〜3の低級アルキル基を有するパーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)よりなる群から選ばれた少くとも一種の単量体との共重合体である請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項6】 フッ素樹脂がフッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体である請求項5記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項7】 フッ素樹脂がフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン-テトラフルオロエチレン3元共重合体である請求項5記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項8】 フッ素樹脂がフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体である請求項5記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項9】 120℃以上の軟化点を有するフッ素樹脂が用いられた請求項5記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項10】 パーオキサイド系架橋剤と反応する反応点をそれぞれ有する請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項11】 パーオキサイド系架橋剤と反応する反応点がヨウ素基および/または臭素基である請求項10記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項12】 ポリオール系架橋剤と反応する反応点をそれぞれ有する請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項13】 ポリオール系架橋剤と反応する反応点が脱フッ化水素化反応で分子内二重結合を形成し得るヘキサフルオロプロペン-フッ化ビニリデン結合である請求

項12記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項14】 含フッ素エラストマー水性ラテックスとフッ素樹脂水性ラテックスとを混合し、共凝析させることにより製造された請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項15】 含フッ素エラストマーとフッ素樹脂とをドライブレンドして製造された請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【請求項16】 シール材の成形材料として用いられる請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含フッ素共重合体組成物に関する。更に詳しくは、含フッ素エラストマーとフッ素樹脂よりなる含フッ素共重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】含フッ素エラストマーは、耐熱性、耐油性、耐薬品性などにすぐれており、その加硫成形品は、オイルシール、Oリング、パッキン、ガスケット等の各種シール材として広く用いられている。しかるに、このようなすぐれた特性を有する含フッ素エラストマーにも、次のような点でなお一層の改善が望まれている。(1)ロール加工性：含フッ素エラストマーは、一般にロール加工性(巻付性)や成形性の点で、満足し得るレベルにないものが多い。こうした問題を解決するために、含フッ素エラストマーに含フッ素熱可塑性エラストマーを配合し、一応の改善効果を得ているが(特公平2-40694号公報)、これら両者は、その実施例1では30:70、実施例2では50:50、比較例2では80:20の重量比で用いられており、むしろ含フッ素熱可塑性エラストマーが主体のフッ素ゴム組成物といえることができる。

【0003】しかも、ここで使用される含フッ素熱可塑性エラストマーは、多段ブロック重合体で製造されているため(特開昭53-3495号公報、特公昭61-49327号公報)、その製造コストが高いという問題がみられる。また、そこに記載された多段ブロック重合体の組成領域では、その架橋成形品の硬度が高くなり(これらの公報中には、硬度についてはあえて記載されていない)、補強性充填剤の配合部数に制約を生ずるなど、配合設計の自由度が制約されるのを避けることができない。

(2)機械的強度：含フッ素エラストマーの引張強度(一般には破断時強度)は、概ね満足し得る値を有している。しかしながら、実地的な使用環境下での強度としての10%モジュラスの値は、必ずしも満足し得る値を示してはいない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ロール加工性および成形性にすぐれ、また機械的強度にすぐれた架橋成形品を与え得る含フッ素共重合体組成物を提

供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、共通の架橋剤と反応する反応点をそれぞれに有する含フッ素エラストマーおよびフッ素樹脂よりなる含フッ素共重合体組成物によって達成される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる含フッ素エラストマーとしては、分子内にフッ素原子を有する弾性状重合体であって、フッ化ビニリデン(VdF)およびテトラフルオロエチレン(TFE)なる群から選ばれた少くとも一種の単量体と、含フッ素重合体に弾性を付与するヘキサフルオロプロペン(HFP)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、パーフルオロ(低級アルキルビニルエーテル)(FAVE)およびプロピレン(P)なる群から選ばれた少くとも一種の単量体との共重合体を含む、公知のすべての含フッ素エラストマーを用いることができる。

【0007】具体的には、VdF-HFP共重合体、VdF-TFE-HFP3元共重合体、VdF-FAVE共重合体、VdF-TFE-FAVE3元共重合体、VdF-CTFE共重合体、VdF-TFE-CTFE3元共重合体、VdF-FAVE共重合体、VdF-TFE-FAVE3元共重合体、TFE-P共重合体、TFE-VdF-P3元共重合体、TFE-FAVE共重合体等が挙げられ、FAVEとしては好ましくはパーフルオロ(メチルビニルエーテル)(FME)が用いられる。また、これらの共重合体または3元共重合体に、エチレンやアルキルビニルエーテル等を更に共重合させたものを用いることもできる。

【0008】これらの含フッ素エラストマー中に導入される、架橋剤と反応する反応点は、いずれの架橋系を選択するかによって決定される。架橋系としては、パーオキシサイド架橋、ポリオール架橋、アミン架橋、イソシアネート架橋、エポキシ架橋等従来公知の架橋系から選択することが可能であるが、好ましくはパーオキシサイド架橋系またはポリオール架橋系が用いられる。

【0009】パーオキシサイド架橋系を選択する場合には、含フッ素エラストマー中にヨウ素基、臭素基、ペルオキシ基、不飽和基等の官能性基が結合されていることが必要であるが、官能性基導入の容易性からヨウ素基および/または臭素基の選択が好ましい。

【0010】ヨウ素および臭素基の導入は、共重合反応によって含フッ素エラストマーを製造するに際し、反応系内に一般式 InBr_mR (ここで、Rは炭素数1~10のフルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基、クロロ炭化水素基または炭化水素基であり、nおよびmはいずれも1または2である)で表わされる含ヨウ素臭素化合物を共存させることによって行われる。かかる含ヨウ素臭素化合物としては、飽和または不飽和の、脂肪族または芳香族の化合物であって、好ましくはnおよびmがそれぞれ1のものが使用される。

【0011】鎖状の含ヨウ素臭素化合物としては、例え

ば1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロ(2-メチルプロパン)、モノブロモモノヨードパーフルオロシクロブタン、モノブロモモノヨードパーフルオロ-n-オクタン、モノブロモモノヨードパーフルオロシクロヘキサン、1-ブロモ-1-ヨード-2-クロロパーフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-2-クロロパーフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-2-クロロパーフルオロエタン、1,1-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1,2-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1,2-ジヨード-2-ブロモパーフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,2,2-トリフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1-ジフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1,1-ジフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1-フルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1-フルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1-ヨード-2-ブロモ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨード-3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタン、1-ヨード-2-ブロモ-3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタン、1,4-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロブタン、2,4-ジブロモ-1-ヨードパーフルオロブタン、1,4-ジヨード-2-ブロモパーフルオロブタン、1,4-ジブロモ-2-ヨード-3,3,4,4-テトラフルオロブタン、1,4-ジヨード-2-ブロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブタン、1,1-ジブロモ-2,4-ジヨードパーフルオロブタン、1-ブロモ-2-ヨード-1-クロロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1-クロロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-2-クロロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1-ジクロロエタン、1,3-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロプロパン、2,3-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロプロパン、1,3-ジヨード-2-ブロモパーフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨードエタン、1-ブロモ-2-ヨードプロパン、1-ヨード-2-ブロモプロパン、1-ブロモ-2-ヨード-2-トリフルオルメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン、1-ヨード-2-ブロモ-2-トリフルオルメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨード-2-フェニルパーフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-2-フェニルパーフルオロエタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、3-ヨード-4-ブロモパーフルオロブテン-1、1-ヨード-4-ブロモパーフルオロブテン-1、3-ブロモ-4-ヨード-3,4,4-トリフルオロブテン-1、4-ブロモ-3-ヨード-3,4,4-トリフルオロブテン-1、3-ブロモ-4-ヨード-1,1,2-トリフルオロブテン-1、4-ブロモ-5-ヨードパーフルオロペンテン-1、4-ヨード-5-ブロモパーフルオロペンテン-1、4-ブロモ-5-ヨード-1,1,2-トリフルオロペンテン-1、4-ヨード-5-ブロモ-1,1,2-トリフルオロペンテン-1、1-ブロモ-2-ヨードパー

10

20

30

40

50

フルオロエチルパーフルオロメチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロエチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロプロピルエーテル、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロアリルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルメチルエーテル、1-ヨード-2-ブロモパーフルオロエチルエチルエーテル、1-ヨード-2-ブロモエチルエチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードエチル-2'-クロロエチルエーテル等が挙げられる。これらの含ヨウ素臭素化合物は、適宜公知の方法により製造することができ、例えば含フッ素オレフィンに臭化ヨウ素を反応させることにより、モノブロモモノヨード含フッ素オレフィンが得られる。

【0012】また、芳香族の含ヨウ素臭素化合物としては、例えばベンゼンの1-ヨード-2-ブロモ、1-ヨード-3-ブロモ、1-ヨード-4-ブロモ、3,5-ジブロモ-1-ヨード、3,5-ジヨード-1-ブロモ、1-(2-ヨードエチル)-4-(2-ブロモエチル)、1-(2-ヨードエチル)-3-(2-ブロモエチル)、1-(2-ヨードエチル)-4-(2-ブロモエチル)、3,5-ビス(2-ブロモエチル)-1-(2-ヨードエチル)、3,5-ビス(2-ヨードエチル)-1-(2-ブロモエチル)、1-(3-ヨードプロピル)-2-(3-ブロモプロピル)、1-(3-ヨードプロピル)-3-(3-ブロモプロピル)、1-(3-ヨードプロピル)-4-(3-ブロモプロピル)、3,5-ビス(3-ブロモプロピル)-1-(3-ヨードプロピル)、1-(4-ヨードブチル)-3-(4-ブロモブチル)、1-(4-ヨードブチル)-4-(4-ブロモブチル)、3,5-ビス(4-ヨードブチル)-1-(4-ブロモブチル)、1-(2-ヨードエチル)-3-(3-ブロモプロピル)、1-(3-ヨードプロピル)-3-(4-ブロモブチル)、3,5-ビス(3-ブロモプロピル)-1-(2-ヨードエチル)、1-ヨード-3-(2-ブロモエチル)、1-ヨード-3-(3-ブロモプロピル)、1,3-ジヨード-5-(2-ブロモエチル)、1,3-ジヨード-5-(3-ブロモプロピル)、1-ブロモ-3-(2-ヨードエチル)、1-ブロモ-3-(3-ヨードプロピル)、1,3-ジブロモ-5-(2-ヨードエチル)、1,3-ジブロモ-5-(3-ヨードプロピル)などの各置換体。パーフルオロベンゼンの1-ヨード-2-ブロモ、1-ヨード-3-ブロモ、1-ヨード-4-ブロモ、3,5-ジブロモ-1-ヨード、3,5-ジヨード-1-ブロモ等の各置換体が用いられる。

【0013】また、ヨウ素基の導入は、共重合反応によって含フッ素エラストマーを製造するに際し、反応系内に一般式 RIn (ここで、 R は炭素数1~10のフルオロ炭化水素基、クロロフルオロ炭化水素基、クロロ炭化水素基または炭化水素基であり、 n は1または2である)で表わされる飽和または不飽和の含ヨウ素化合物を共存させることによって行われる。

【0014】上記一般式で表わされる飽和含ヨウ素化合物としては、例えば1,2-ジヨードパーフルオロエタン、

1,3-ジヨードパーフルオロプロパン、1,4-ジヨードパーフルオロブタン、1,6-ジヨードパーフルオロヘキサン、1,8-ジヨードパーフルオロオクタン等が挙げられ、好ましくは1,4-ジヨードパーフルオロブタンが用いられる。また、不飽和含ヨウ素化合物としては、例えばヨードトリフルオロエチレン、1-ヨード-2,2-ジフルオロエチレン、パーフルオロ(2-ヨードエチルビニルエーテル)等が挙げられる。

【0015】更に、臭素基の導入は、共重合反応によって含フッ素エラストマーを製造するに際し、反応系内に飽和または不飽和の含臭素フッ素化合物を共存させることによって行われる。これらの含臭素フッ素化合物は、分子内に更に塩素原子を含むことができる。

【0016】かかる含臭素フッ素化合物としては、例えば1,2-ジブロモ-1-フルオロエタン、1,2-ジブロモ-1,1-ジフルオロエタン、1,2-ジブロモ-1,1,2-トリフルオロエタン、1,2-ジブロモ-1-クロロトリフルオロエタン、2,3-ジブロモ-1,1,1-トリフルオロプロパン、1,2-ジブロモヘキサフルオロプロパン、1,2-ジブロモパーフルオロブタン、1,4-ジブロモパーフルオロブタン、1,4-ジブロモ-2-クロロ-1,1,2-トリフルオロブタン、1,6-ジブロモパーフルオロヘキサン等の炭素数2~10の飽和脂肪族化合物、2-ブロモ-1,1-ジフルオロエチレン、1,1-ジブロモジフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロプロペン、4-ブロモ-1,1,2-トリフルオロブテン-1、4-ブロモ-3-クロロ-3,4,4-トリフルオロブテン-1等の炭素数2~10の不飽和脂肪族化合物、あるいは1,2-ジブロモ-3,5-ジフルオロベンゼン、1,2-ジブロモ-4,5-ジフルオロベンゼン、1,4-ジブロモ-2,5-ジフルオロベンゼン、2,4-ジブロモ-1-フルオロベンゼン、1,3-ジブロモ-5-フルオロベンゼン、1,4-ジブロモ-2-フルオロベンゼン、1,2-ジブロモパーフルオロベンゼン、1,3-ジブロモパーフルオロベンゼン、1,4-ジブロモパーフルオロベンゼン等の芳香族化合物が用いられる。

【0017】これらのヨウ素基および/または臭素基含有化合物は、単独または組合せて用いられるが、その選択は含フッ素エラストマーをフッ素樹脂とブレンドし、架橋成形する際の架橋条件やこれらの化合物の反応性などを考慮して決定される。

【0018】また、ポリオール架橋系を選択する場合には、含フッ素エラストマー中に、脱HF化反応して分子内二重結合を形成し得る反応点が存在することが必要である。このような反応点は、 $-CF_2-CF(CF_3)-CH_2-CF_2-$ (HFP-VdFシーケンス) 結合であって、それを脱HF化反応することにより、 $-CF_2-C(CF_3)=CH-CF_2-$ 結合を形成させる。

【0019】用いられる含フッ素エラストマーの分子量は、含フッ素共重合体組成物の加工性や機械的諸特性を考慮して決定されるが、分子量の指標としての溶液粘度 η_{sp}/c が、約0.3~1.5dl/g、好ましくは約0.4~1.3dl/g

を有することが望ましい。

【0020】このような範囲の溶液粘度に相当する分子量の含フッ素エラストマーを得るためには、必要に応じて重合反応時にアロン酸エチル、アセトン、イソプロパノール等の連鎖移動剤が用いられるが、含ヨウ素臭素化合物が用いられる場合には、それ自体連鎖移動作用を有するので、特別な場合を除き、連鎖移動剤の添加は不要である。

【0021】含フッ素エラストマー製造のための共重合反応は、乳重合、けん濁重合、溶液重合、塊状重合等の任意の重合法によって行うことができるが、重合度を高めかつ経済性の面からは乳重合法が好ましい。乳重合反応は、過硫酸アンモニウム等の水溶性無機過酸化物質またはそれと還元剤とのレッドックス系を触媒として、パーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロヘプタン酸アンモニウム、パーフルオロノナン酸アンモニウム等またはそれらの混合物、好ましくはパーフルオロオクタン酸アンモニウムを乳化剤に用いて、一般に圧力約0~100kg/cm²G、好ましくは約10~50kg/cm²G、温度約0~100℃、好ましくは約20~80℃の条件下で行われる。その際、重合系内のpHを調節するために、Na₂HPO₄、NaH₂PO₄、KH₂PO₄等の緩衝能を有する電解質物質あるいは水酸化ナトリウムを添加して用いてもよい。

【0022】含フッ素エラストマーとブレンドされるフッ素樹脂としては、その分子内にフッ素原子を有し、室温以上、好ましくは120℃以上、特に好ましくは140℃以上の軟化点を有する共重合体であって、含フッ素エラストマーと共通の架橋剤と反応する反応点を有するものが用いられる。軟化点が120℃以上のものを用いた場合には、加工性および常態物性が改善されるばかりではなく、低温特性、特にTR-70値の改善が顕著に達成される。

【0023】ポリオール架橋系を選択する場合には、含フッ素エラストマーの場合と同様に、脱HF化反応し得る反応点を分子中に存在させていることが必要であり、好ましくはVdF-HFP共重合体、VdF-TFE-HFP三元共重合体等が用いられる。例えばVdF-HFP共重合体の場合には、共重合体中のHFPの共重合割合が約1~10モル%、好ましくは約1~5モル%であることが架橋速度の点などからみて望ましい。

【0024】パーオキサイド架橋系を選択する場合には、その選択の自由度は広くなり、フッ素樹脂として公知の重合体をいずれも用いることができる。例えば、TFE単独重合体、TFE-HFP共重合体、TFE-FAVE共重合体、CTFE単独重合体、VdF単独重合体、VF(フッ化ビニル)単独重合体、E(エチレン)-TFE共重合体、E-CTFE共重合体、VdF-HFP共重合体、VdF-TFE-HFP三元共重合体、VdF-FAVE共重合体、VdF-CTFE共重合体等の室温以上に軟化点を有する重合体が用いられる。

【0025】このような室温以上の軟化点を有するフッ

素樹脂中へのパーオキサイド架橋性反応点の導入は、フッ素樹脂を製造する重合反応の際に、前記含ヨウ素臭素化合物InBmRおよび/または前記含ヨウ素化合物RInを反応系に共存させることによって行われる。

【0026】フッ素樹脂を得るための重合反応は、含フッ素エラストマーの場合と同様に、乳重合法によって行われることが好ましい。得られるフッ素樹脂の分子量は、その指標としての溶液粘度 η_{sp}/c が約0.4~3dl/g、好ましくは約0.7~2.5dl/gであることから分るように、含フッ素エラストマーの場合よりも、分子量が高くと加工性への悪影響の程度は小さく、機械的諸特性の点からは適当に分子量が高い方がよい。

【0027】なお、後述する如く、含フッ素共重合体組成物の製造は、含フッ素エラストマー水性ラテックスとフッ素樹脂水性ラテックスとを混合するいわゆるラテックスブレンド法によって行われることが好ましい。

【0028】含フッ素エラストマーとフッ素樹脂とは、前者が約95~55%、好ましくは約90~60%、また後者が約5~45%、好ましくは約10~40%となるような重量比でブレンドされる。フッ素樹脂のブレンド割合がこれより少ないと、含フッ素エラストマーの物性改善効果が少なく、一方これより多い割合でブレンドされると、前記特公平2-20694号公報記載の場合程ではないが、架橋成形品の硬度が上昇し、配合設計の自由度が低下するので好ましくない。

【0029】ブレンド物の製造は、いずれも固体状に単離された含フッ素エラストマーとフッ素樹脂とを、ミキシングロール、ニーダ、バンバリーミキサ等で混合、混練することによって行うこともできるが、いずれも乳重合法で得られた含フッ素エラストマーの水性ラテックスとフッ素樹脂の水性ラテックスとを、所望の固形分ブレンド割合になるような割合でラテックスブレンドし、それを凝析、洗浄および乾燥する方法をとった方が、(a)凝析、洗浄および乾燥が1回で済む、(b)混練時間が短かい、(c)含フッ素エラストマーのフッ素樹脂への分散性が向上するなどの利点をもたらされる。なお、水性ラテックスの凝析は、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、カリウムイオン等の塩類水溶液中に、水性ラテックスを滴下することにより行われる。

【0030】含フッ素エラストマーおよびフッ素樹脂のブレンド物の架橋成形は、これら2種類の含フッ素ポリマーに導入された反応点の種類に応じた架橋剤を用いることによって行われる。

【0031】含フッ素エラストマーおよびフッ素樹脂中には、それぞれ約0.005~0.050ミリモル/gポリマー、好ましくは約0.01~0.04ミリモル/gポリマーの割合で導入されたヨウ素基あるいはこのような割合のヨウ素基と共に約0.005~0.050ミリモル、好ましくは約0.01~0.04ミリモル/gポリマーの割合で導入された臭素基が存在する場合には、有機過酸化物質が架橋剤として用いられる。

【0032】有機過酸化物としては、例えば2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(第3ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)パーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ第3ブチルパーオキサイド、第3ブチルクミルパーオキサイド、第3ブチルパーオキシベンゼン、1,1-ビス(第3ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキサイド、 α 、 α' -ビス(第3ブチルパーオキシ)-p-ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、第3ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートが用いられる。

【0033】これらの有機過酸化物と共に、必要に応じてそこに例えばトリ(メタ)アリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリス(ジアリルアミン)-5-トリアジン、亜リン酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート等の多官能性不飽和化合物共

架橋剤が併用されることも好ましい。
【0034】パーオキサイド架橋系に配合される以上の各成分は、ブレンド物100重量部当り、有機過酸化物が約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合で、また共架橋剤が約0.1~10重量部、好ましくは約0.5~5重量部の割合でそれぞれ用いられる。

【0035】また、ブレンド物の架橋成形にポリオール架橋系が用いられる場合には、架橋剤としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン[ビスフェノールAF]、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどのポリヒドロキシ芳香族化合物あるいはそれらのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が用いられ、これらの架橋剤はブレンド物100重量部当り約0.5~10重量部、好ましくは約1~5重量部の割合で用いられる。

【0036】架橋剤としてポリヒドロキシ芳香族化合物(金属塩)が用いられた場合には、各種の第4アンモニウム塩または第4ホスホニウム塩を、ブレンド物100重量部当り約0.1~10重量部、好ましくは約0.1~2重量部の割合で併用されることが好ましい。

【0037】ブレンド物には、以上の各成分よりなる架橋系に加えて、ZnO、CaO、Ca(OH)₂、MgO、PbO等の2価金属の酸化物または水酸化物、合成ハイドロタルサイト等の受酸剤が、ブレンド物100重量部当り約1~20重量部、好ましくは約3~15重量部の割合で添加して用いられる。

【0038】ブレンド物には更に、カーボンブラック、

シリカ、グラファイト、クレイ、タルク、けいそう土、硫酸バリウム、酸化チタン、ウォラストナイト等の充填剤または補強剤、滑剤、加工助剤、顔料などを適宜配合して用いることもできる。

【0039】以上の各成分は、ミキシングロール、ニーダ、バンバリーミキサ等を用いて混練され、組成物が調製される。調製された組成物は、プレス成形機を用いて、約150~220℃で約0.5~10分間程度加熱することにより架橋成形されるが、必要に応じて約150~250℃で約1~2時間二次架橋が行われる。

【0040】

【発明の効果】本発明に係る含フッ素共重合体組成物は、共通の架橋剤と反応する反応点を有する含フッ素エラストマーとフッ素樹脂とを混合するだけで、加工性にすぐれ、また常態物性にすぐれた架橋成形品を与えることができる。軟化点が120℃以上のフッ素樹脂を用いた場合には、更に低温特性、特にTR-70値の顕著な改善も同時に達成される。

【0041】しかも、グラフト重合法やブロック重合法によって諸物性の改善を図る方法と比較して、大幅にその製造コストを低減させることが可能である。

【0042】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0043】参考例1

内容積10Lのオートクレーブ内に、パーフルオロオクタン酸アンモニウム10g、水酸化ナトリウム(pH調整用)2gおよび脱イオン水5Lを仕込み、内部空間を窒素ガスで十分に置換した後、1,4-ジヨードパーフルオロブタン14.98gを圧入した。その後、

フッ化ビニリデン [VdF]	22モル%
テトラフルオロエチレン [TFE]	8モル%
ヘキサフルオロプロペン [HFP]	70モル%

よりなる混合ガスを、内圧が20Kq/cm²Gになる迄圧入し、内温を70℃に昇温させた。

【0044】その後、過硫酸アンモニウム5gを水150mlに溶解させた重合開始剤水溶液をオートクレーブ内に圧入し、重合反応を開始させた。このときの内圧は、32Kq/cm²Gであった。内圧が29Kq/cm²G迄低下した時点で、VdF/HFP/TFE(モル比47:34:19)混合ガスを分添ガスとして、内圧が30Kq/cm²Gになる迄圧入する操作を、生成ラテックス中の固形分濃度が25重量%になる迄くり返した。所定の固形分濃度になったら、直ちにオートクレーブ内の未反応ガスをバージして反応を停止させた。

【0045】得られた水性ラテックスの一部に5重量%カリミウバン水を添加して生成3元共重合体を凝析し、水洗、乾燥した。得られた3元共重合体含フッ素エラストマー-16S5a(重合率50%)について、共重合体組成(1¹F-NMRによる)、ヨウ素含量(元素分析による)および溶液粘度 η_{sp}/c [1重量%メチルエチルケトン(MEK)溶液の比粘度、35℃]を測定した。なお、収量は得られた水性ラテ

ックスを全量塩析したとした場合の回収量であり、重合率はその値に基いて算出されている。以下の参考例においても同様である。

【0046】参考例2

参考例1において、1,4-ジヨードパーフルオロブタンの代りに、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタンが10.13g用いられた。得られた3元共重合体含フッ素エラストマーについて、ヨウ素含量を共に臭素含量(元素分析による)も測定された。

【0047】参考例3

参考例1において、1,4-ジヨードパーフルオロブタンの代りに、マロン酸エチルが10.0g用いられた。

【0048】参考例4

内容積10Lのオートクレーブ内に、パーフルオロオクタン酸アンモニウム10g、水酸化ナトリウム2gおよび脱イオン水5Lを仕込み、内部空間を窒素ガスで十分に置換した後、マロン酸エチル2.0gを圧入した。その後、

フッ化ビニリデン [VdF] 70モル%

ヘキサフルオロプロペン [HFP] 30モル%

よりなる混合ガスを、内圧が20Kq/cm²Gになる迄圧入

*20

表1

含フッ素エラストマー		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
[共重合体組成]					
VdF (モル%)		54	54	55	78
HFP (モル%)		26	26	27	22
TFE (モル%)		20	20	19	
[ヨウ素、臭素含量]					
ヨウ素含量 (ミリモル/g)		0.033	0.015		
臭素含量 (ミリモル/g)			0.016		
[溶液粘度]					
η_{sp}/c (dl/g)		0.58	0.75	0.96	0.90

【0052】参考例5

内容積10Lのオートクレーブ内に、パーフルオロオクタン酸アンモニウム10g、水酸化ナトリウム2gおよび脱イオン水5Lを仕込み、内部空間を窒素ガスで十分に置換した後、1,4-ジヨードパーフルオロブタン7.65gを圧入した。その後、

フッ化ビニリデン [VdF] 95モル%

クロロトリフルオロエチレン [CTFE] 5モル%

よりなる混合ガスを、内圧が20Kq/cm²Gになる迄圧入し、内温を70℃に昇温させた。

【0053】その後、過硫酸アンモニウム5gを水150mlに溶解させた重合開始剤水溶液をオートクレーブ内に圧入し、重合反応を開始させた。このときの内圧は、25Kq/cm²Gであった。内圧が20Kq/cm²G迄低下した時点で、VdF/CTFE(モル比95:5)混合ガスを分添ガスとして、内圧が21Kq/cm²Gになる迄圧入する操作を、生成ラテックス中の固形分濃度が25重量%になる迄繰り返した。所定の固形分濃度になったら、直ちにオートクレーブ内の未反応ガスをバージして反応を停止させた。

*し、内温を80℃に昇温させた。

【0049】その後、過硫酸アンモニウム5gを水150mlに溶解させた重合開始剤水溶液をオートクレーブ内に圧入し、重合反応を開始させた。このときの内圧は、33Kq/cm²Gであった。内圧が29Kq/cm²G迄低下した時点で、VdF/HFP(モル比78:22)混合ガスを分添ガスとして、内圧が30Kq/cm²Gになる迄圧入する操作を、生成ラテックス中の固形分濃度が30重量%になる迄繰り返した。所定の固形分濃度になったら、直ちにオートクレーブ内の未反応ガスをバージして反応を停止させた。

【0050】得られた水性ラテックスの一部に5重量%カリミョウバン水を添加して生成共重合体を凝析し、水洗、乾燥した。得られた共重合体含フッ素エラストマー2188g(重合率85%)について、参考例1と同様に、共重合体組成および溶液粘度 η_{sp}/c を測定した。

【0051】以上の参考例1~4で得られた含フッ素エラストマーの共重合体組成、ヨウ素(および臭素)の含量、溶液粘度 η_{sp}/c (1重量%MEK溶液)は、次の表1に示される。

【0054】得られた水性ラテックスの一部に5重量%カリミョウバン水を添加して生成共重合体を凝析し、水洗、乾燥した。この共重合体フッ素樹脂1680g(重合率80%)について、共重合体組成(¹⁹F-NMRによる)、ヨウ素含量(元素分析による)および溶液粘度 η_{sp}/c [1重量%シメチルホルムアミド(DMF)溶液の比粘度、35℃]を測定した。また、融点(DSC法)の測定も行われた。

【0055】参考例6

参考例5において、1,4-ジヨードパーフルオロブタンの代りに、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエチレンが5.17g用いられた。

【0056】参考例7

参考例6において、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエチレンの代りに、マロン酸エチルが5.0g用いられた。

【0057】参考例8

内容積10Lのオートクレーブ内に、パーフルオロオクタン酸アンモニウム20g、水酸化ナトリウム2gおよび脱イオン水6Lを仕込み、内部空間を窒素ガスで置換した後、

13

フッ化ビニリデン [VdF]

テトラフルオロエチレン [TFE]

ヘキサフルオロプロペン [HFP]

よりなる混合ガスを、内圧が24Kq/cm²Gになる迄圧入した。次いで、マロン酸エチル10.0gを圧入し、内温を80℃に昇温させると、内圧は37Kq/cm²Gに上昇した。

【0058】その後、過硫酸アンモニウム5gを水150mlに溶解させた重合開始剤水溶液をオートクレーブ内に圧入し、重合反応を開始させた。内圧が29Kq/cm²Gに低下した時点で、VdF/TFE/HFP=87.6/6.2/6.2のモル比の混合ガスを分添ガスとして、内圧が30Kq/cm²Gになる迄圧入した。内圧が29Kq/cm²Gに低下する毎に、上記分添ガスを内圧が30Kq/cm²Gになる迄圧入する操作を、重合後に得られる水性分散液の固形分濃度が30重量%になる迄くり返して継続した。その後、直ちに未反応ガスをバージし、オートクレーブ内を急冷して重合反応を停止させた。

【0059】得られた水性ラテックスの一部に5重量%カリミョウバン水を添加して生成3元共重合体を凝析し、水洗、乾燥した。この3元共重合体フッ素樹脂2600g(重合率75%)の溶液粘度 η_{sp}/c は、1重量%メチルエチルケトン(MEK)溶液の比粘度として測定された。

【0060】参考例9

参考例4において、重合反応開始前にオートクレーブに仕込む混合ガスの組成をVdF/HFP=85/15(モル%)に、また*

14

83.1モル%

5.9モル%

11.0モル%

* 重合反応中にオートクレーブに仕込む分添ガスの組成をVdF/HFP=91/9(モル%)にそれぞれ変更し、更に重合反応温度を50℃に変更した。ただし、溶液粘度 η_{sp}/c の測定は、1重量%ジメチルホルムアミド溶液として行われた。

【0061】参考例10

参考例4において、重合反応開始前にオートクレーブに仕込む混合ガスの組成をVdF/HFP=90/10(モル%)に、また重合反応中にオートクレーブに仕込む分添ガスの組成をVdF/HFP=96/4(モル%)にそれぞれ変更し、更に重合反応温度を50℃に変更した。ただし、溶液粘度 η_{sp}/c の測定は、1重量%ジメチルホルムアミド溶液として行われた。

【0062】参考例11

参考例4において、重合反応開始前にオートクレーブに仕込む混合ガスの組成をVdF/HFP=92/8(モル%)に、また重合反応中にオートクレーブに仕込む分添ガスの組成をVdF/HFP=97/3(モル%)にそれぞれ変更し、更に重合反応温度を50℃に変更した。ただし、溶液粘度 η_{sp}/c の測定は、1重量%ジメチルホルムアミド溶液として行われた。

【0063】以上の参考例5~11で得られたフッ素樹脂の共重合体組成、ヨウ素(および臭素)の含量、溶液粘度 η_{sp}/c (1重量%DMFまたはMEK溶液)、融点は、次の表2に示される。

表2

フッ素樹脂		参考例						
		5	6	7	8	9	10	11
[共重合体組成]								
VdF	(モル%)	92	92	92	88	91	96	97
TFE	(モル%)				6			
HFP	(モル%)				6	9	4	3
CTFE	(モル%)	8	8	8				
[ヨウ素、臭素含量]								
ヨウ素含量	(ミリモル/g)	0.020	0.011					
臭素含量	(ミリモル/g)		0.010					
[溶液粘度]								
η sp/c	(dl/g)	1.50	2.00	1.98	0.95	1.40	1.48	1.51
[融点]								
DSC法	(℃)	151	155	153	111	110	147	152

【0064】実施例1

参考例1で得られた含フッ素エラストマー水性ラテックスと参考例5で得られたフッ素樹脂水性ラテックスとを、それらの固形分重量比が85/15になるように混合

※し、攪拌した。この混合水性ラテックスを5%カリミョウバン水中に添加し、凝析、水洗、乾燥させて、含フッ素共重合体組成物Aを得た。

合フッ素共重合体組成物A

100重量部

MTカーボンブラック

20 "

酸化亜鉛

6 "

2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサン

0.5 "

トリアリルイソシアヌレート

4 "

以上の各配合成分をロール混練し、混練物について130 50℃ 5分間のプレス架橋および200℃ 4時間のオープン

架橋を行って、シートおよびリングを架橋成形し、得られた架橋成形品について、次の各項目の測定を行った。 *

(1)加工性:

(a)ロール加工性

○:巻付性良好

△:巻付生地のに亀裂がみられる

×:巻付性不良

(b)成形性

○:離型良好で成形品表面が平滑

△:離型性は比較的良好的であるが、成形品表面の一部が平滑ではない

×:離型した成形品が原形をとどめていない

(2)常態物性:

(a)硬さ(ショアーA)

ASTM D-2240-81準拠

(b)100%モジュラス

ASTM D-412-8準拠

(c)引張強さ

ASTM D-412-8準拠

(d)伸び

ASTM D-412-8準拠

【0065】実施例2

実施例1において、固形分重量比が70/30に変更された。

【0066】比較例1

参考例1の水性ラテックスから得られた含フッ素エラストマーについて、実施例1と同様の配合、混練、架橋および測定が行われた。

【0067】実施例3

含フッ素共重合体組成物B

100重量部

2,5-ジメチル-2,5-ジ(第3ブチルパーオキシ)ヘキサ

1.1 "

トリアルリルイソシアヌレート

3.6 "

以上の各配合成分をロール混練し、混練物について180℃、10分間のプレス架橋および200℃、20時間のオープン架橋を行って、シートおよびリングを加硫成形し、得られた架橋成形品について、加工性の評価および常態物性、圧縮永久歪の測定が行われた。

【0068】実施例4

参考例2で水性ラテックスから得られた含フッ素エラストマーと参考例6で水性ラテックスから得られたフッ素樹脂とを、85/15の重量比でロール混練し、含フッ素共重合体組成物Cを得た。この含フッ素共重合体組成物Cについて、実施例3と同様の配合、混練、架橋および測定が行われた。

【0069】比較例2

参考例2の水性ラテックスから得られた含フッ素エラストマーについて、実施例3と同様の配合、混練、架橋お

含フッ素共重合体組成物E

100重量部

MTカーボンブラック

30 "

水酸化カルシウム

5 "

水酸化マグネシウム

3 "

ビスフェノールAFマスターバッチ(50重量%)

4 "

ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド

1.5 "

マスターバッチ(35重量%)

以上の各配合成分をロール混練し、混練物について180℃、10分間のプレス架橋および230℃、20時間のオープン架橋を行って、シートおよびリングを架橋成形し、

得られた架橋成形品について、加工性、常態物性および圧縮永久歪の測定が行われた。なお、上記2種類のマスターバッチは、VdF-HFP(モル比75:25)の共重合組成を有

*た。

*

*

★および測定が行われた。

【0070】比較例3

実施例3において、参考例6で得られたフッ素樹脂水性ラテックスの代りに、参考例7で得られたフッ素樹脂水性ラテックスを用い、含フッ素共重合体組成物Dを得た。この含フッ素共重合体組成物Dについて、実施例3と同様の配合、混練および架橋が行われたが、物性評価可能な成形品を得ることはできなかった。

【0071】実施例5

参考例3で得られた含フッ素エラストマー水性ラテックスと参考例8で得られたフッ素樹脂水性ラテックスとを、それらの固形分重量比が85/15になるように混合し、攪拌した。この混合水性ラテックスを5%カリミョウバン水中に添加し、凝析、水洗、乾燥させて、含フッ素共重合体組成物Eを得た。

★40

50

し、 η_{sp}/c (19MEK溶液、35°C)が1.0dl/gの含フッ素エラストマーのマスターバッチとして用いられた。

【0072】比較例4

参考例3の水性ラテックスから得られた含フッ素エラストマーについて、実施例5と同様の配合、混練、架橋および測定が行われた。

【0073】比較例5

実施例5において、参考例8で得られたフッ素樹脂水性ラ*

* テックスの代りに、参考例7で得られたフッ素樹脂水性ラテックスを用い、含フッ素共重合体組成物Fを得た。この含フッ素共重合体組成物Fについて、実施例5と同様の配合、混練および架橋が行われたが、物性評価可能な成形品を得ることはできなかった。

【0074】以上の各実施例および比較例における測定結果は、次の表3に示される。

表3

測定項目	実-1	実-2	比-1	実-3	実-4	比-2	実-5	比-4
[加工性]								
ロール加工性	○	○	△	○	○	×	○	△
成形性	○	○	△	○	○	△	○	○
[常態物性]								
硬さ (ショアーA)	75	79	70	64	65	52	73	68
100%モジュラス (MPa)	6.9	9.8	3.8	2.5	2.2	1.2	6.9	4.0
引張強さ (MPa)	19.0	20.1	17.7	13.1	12.9	11.4	18.8	16.8
伸び (%)	350	350	350	390	380	470	310	320
[圧縮永久歪]								
200°C、70時間 (%)	39	37	38	41	44	43	28	29

【0075】以上の結果から、本発明に係る含フッ素共重合体組成物については、次のようなことがいえる。

(1)含フッ素エラストマーに共通の架橋剤と反応する反応点を有するフッ素樹脂を配合すると、伸びを低下させることなく、100%モジュラスおよび引張強さが改善される(実施例1~2-比較例1、実施例3-比較例2および実施例5-比較例4参照)。(2)これに対して、共通の架橋剤と反応する反応点を有しない場合には、架橋成形品を得ることが困難である(実施例3-比較例3および実施例5-比較例5参照)。

(3)含フッ素エラストマーのロール加工性および成形性 ※

含フッ素共重合体組成物G	100重量部
MTカーボンブラック	30 #
水酸化カルシウム	5 #
水酸化マグネシウム	3 #
ビスフェノールAFマスターバッチ (50重量%)	4 #
ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド	1.5 #
マスターバッチ (35重量%)	

以上の各配合成分をロール混練し、混練物について180°C、10分間のプレス架橋および230°C、20時間のオープン架橋を行って、シートおよびリングを架橋成形し、得られた架橋成形品について、架橋特性、加工性、常態物性、低温特性および圧縮永久歪の測定が行われた。なお、上記2種類のマスターバッチは、参考例4の含フッ素エラストマーのマスターバッチとして用いられた。

(1)架橋特性：東洋精機製オシレーティング・ディスク・レオメータASTM-100型を使用し、180°C、10分間の架橋を行って、最小トルク値(M_L)、最大トルク値(M_H)および最大トルク値の90%トルク値に到達する迄の時間(tc90)を測定

※が改善される。また、混練時に外部加熱を必要とはしない(実施例1~2-比較例1、実施例3-比較例2および実施例5-比較例4参照)。

【0076】実施例6

参考例4で得られた含フッ素エラストマー水性ラテックスと参考例10で得られたフッ素樹脂水性ラテックスとを、それらの固形分重量比が85/15になるように混合し、攪拌した。この混合水性ラテックスを5%カリミョウバン水中に添加し、凝析、水洗、乾燥させて、含フッ素共重合体組成物Gを得た。

30

(2)低温特性：ASTM D-1329準拠して、TR-10値およびTR-70値を測定し、その差を算出

【0077】実施例7

実施例6において、参考例10で得られたフッ素樹脂水性ラテックスの代りに、参考例11で得られたフッ素樹脂水性ラテックスが用いられた。

【0078】実施例8

実施例6において、参考例10で得られたフッ素樹脂水性ラテックスの代りに、参考例9で得られたフッ素樹脂水性ラテックスが用いられた。

【0079】実施例9

50 実施例6において、参考例10で得られたフッ素樹脂水性

ラテックスの代りに、参考例5で得られたフッ素樹脂水性ラテックスが用いられた。

【0080】実施例10

実施例1で得られた架橋成形品について、実施例6と同様に架橋特性および低温特性が測定された。測定値は、他の項目の測定値(表3参照)と共に、表4に示される。

【0081】比較例6

実施例1において、参考例5で得られたフッ素樹脂水性ラテックスの代りに、参考例11で得られたフッ素樹脂水性ラテックスを用い、以下実施例6と同様の配合、混練、架橋および測定が行われた。

*【0082】比較例7

参考例4の水性ラテックスから得られた含フッ素エラストマーについて、実施例6と同様の配合、混練、架橋および測定が行われた。

【0083】比較例8

参考例1の水性ラテックスから得られた含フッ素エラストマーについて、実施例6と同様の配合、混練、架橋および測定が行われた。なお、測定値の一部は、表3に比較例1として記載されている。

【0084】以上の実施例6~11および比較例6~7における測定結果は、次の表4に示される。

表4

測定項目	実施例					比較例		
	6	7	8	9	10	6	7	8
[加工性]								
ロール加工性	○	○	○	○	○	○	△	△
成形性	○	○	○	△	○	△	○	△
[架橋特性]								
M (dN・m)	1.4	1.6	1.5	1.3	0.9	0.7	1.4	0.7
M ₀ (dN・m)	21.8	21.0	22.2	19.8	23.4	21.9	22.4	23.4
t _{c90} (分)	2.20	3.44	1.98	2.90	1.43	1.88	1.82	1.58
[常態物性]								
硬さ (ショアーA)	77	79	75	80	75	75	72	70
100%モジュラス (MPa)	8.3	8.8	7.0	6.8	6.9	5.0	5.2	3.8
引張強さ (MPa)	16.5	16.7	15.0	15.5	19.0	18.0	14.8	17.7
伸び (%)	220	230	230	220	350	350	220	350
[低温特性]								
TR-10 (°C)	-17.0	-17.7	-16.6	-17.6	-8.0	-7.8	-17.9	-7.9
TR-70 (°C)	-5.0	-7.0	-2.1	-0.3	-2.7	+2.2	-7.0	-2.9
[TR-70]-[TR-10] (°C)	12.0	10.7	14.5	17.3	5.3	10.0	10.9	5.0
[圧縮永久歪]								
150°C、70時間 (%)	10	10	15	20	26	37	10	25
200°C、70時間 (%)	12	15	15	17	39	43	15	38

【0085】以上の結果から、次のようなことがいえる。

(1)ポリオール架橋系：実施例8で用いられたフッ素樹脂(T_m:110°C)よりも高い融点を有するフッ素樹脂が用いられた実施例6(T_m:147°C)または実施例7(T_m:152°C)の方が、低温特性、特にTR-70値が改善されており、改善の程度はフッ素樹脂の融点が高い程大きい。

【0086】また、融点は高いが、ポリオール架橋性に乏しいVdF-CTFE共重合体をフッ素樹脂として用いた場合※

※と比較して、VdF-HFP共重合樹脂は、成形性および低温特性(TR-70値)の点ですぐれている。

【0087】(2)パーオキサイド架橋系

融点のはば等しいフッ素樹脂が用いられた実施例10(T_m:151°C)と比較例6(T_m:152°C)とを比較すると、パーオキサイド架橋点を有する前者の方が、それを有しない後者よりも低温特性(TR-70値)が良好であり、また成形性および圧縮永久歪特性の点でもすぐれている。

【手続補正書】

【提出日】平成11年2月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】 具体的には、VdF-HFP共重合体、VdF-TFE-HFP3元共重合体、VdF-FAVE共重合体、VdF-TFE-FAVE3元共重合体、VdF-CTFE共重合体、VdF-TFE-CTFE3元共重合体、TFE-HFP共重合体、TFE-VdF-P3元共重合体、TFE-FAVE

共重合体等が挙げられ、FAVEとしては好ましくはパーフルオロ(メチルビニルエーテル)(FAME)が用いられる。また、これらの共重合体または3元共重合体に、エチレンやアルキルビニルエーテル等を更に共重合させたものを用いることもできる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】 含フッ素エラストマーとフッ素樹脂と

は、前者が約95～55%、好ましくは約90～60%、また後者が約5～45%、好ましくは約10～40%となるような重量比 *

＊でブレンドされる。フッ素樹脂のブレンド割合がこれより少ないと、含フッ素エラストマーの物性改善効果が少なく、一方これより多い割合でブレンドされると、前記特公平2-40694号公報記載の場合程ではないが、架橋成形品の硬度が上昇し、配合設計の自由度が低下するので好ましくない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】 以上の実施例6～10および比較例6～8における測定結果は、次の表4に示される。

表4

測定項目	実施例					比較例		
	6	7	8	9	10	6	7	8
[加工性]								
ロール加工性	○	○	○	○	○	○	△	△
成形性	○	○	○	△	○	△	○	△
[架橋特性]								
M (cN・m)	1.4	1.6	1.5	1.3	0.9	0.7	1.4	0.7
M _c (cN・m)	21.8	21.0	22.2	19.8	23.4	21.9	22.4	23.4
t _{c90} (分)	2.20	3.44	1.98	2.90	1.43	1.88	1.82	1.58
[常態物性]								
硬さ (ショア-A)	77	79	75	80	75	75	72	70
100%モジュラス (MPa)	8.3	8.8	7.0	6.8	6.9	5.0	5.2	3.8
引張強さ (MPa)	16.5	16.7	15.0	15.5	19.0	18.0	14.8	17.7
伸び (%)	220	230	230	220	350	350	220	350
[低温特性]								
TR-10 (°C)	-17.0	-17.7	-16.6	-17.6	-8.0	-7.8	-17.9	-7.9
TR-70 (°C)	-5.0	-7.0	-2.1	-0.3	-2.7	+2.2	-7.0	-2.9
[TR-70]-[TR-10] (°C)	12.0	10.7	14.5	17.3	5.3	10.0	10.9	5.0
[圧縮永久歪]								
150°C、70時間 (%)	10	10	15	20	26	37	10	25
200°C、70時間 (%)	12	15	15	17	39	43	15	38

【手続補正言】

【提出日】平成11年2月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】 鎖状の含ヨウ素臭素化合物としては、例えば1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタン、1-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロパン、1-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブタン、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロブタン、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロ(2-メチルプロパン)、モノブロモモノヨードパーフルオロシクロブタ

ン、モノブロモモノヨードパーフルオロペンタン、モノブロモモノヨードパーフルオロ-n-オクタン、モノブロモモノヨードパーフルオロシクロヘキサン、1-ブロモ-1-ヨード-2-クロロパーフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-2-クロロパーフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-2-クロロパーフルオロエタン、1,1-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1,2-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロエタン、1,2-ジヨード-2-ブロモパーフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,2,2-トリフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1,2,2-トリフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1-ジフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1,1-ジフルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1-フルオロ

エタン、1-ヨード-2-ブロモ-1-フルオロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1-ヨード-2-ブロモ-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨード-3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタン、1-ヨード-2-ブロモ-3,3,4,4,4-ペンタフルオロブタン、1,4-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロブタン、2,4-ジブロモ-1-ヨードパーフルオロブタン、1,4-ジヨード-2-ブロモパーフルオロブタン、1,4-ジブロモ-2-ヨード-3,3,4,4-テトラフルオロブタン、1,4-ジヨード-2-ブロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブタン、1,1-ジブロモ-2,4-ジヨードパーフルオロブタン、1-ブロモ-2-ヨード-1-クロロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-1-クロロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-2-クロロエタン、1-ブロモ-2-ヨード-1,1-ジクロロエタン、1,3-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロプロパン、2,3-ジブロモ-2-ヨードパーフルオロプロパン、1,3-ジヨード-2-ブロモパーフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨードエタン、1-ブロモ-2-ヨードプロパン、1-ヨード-2-ブロモプロパン、1-ブロモ-2-ヨードブタン、1-ヨード-2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-ヨード-2-トリフルオルメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン、1-ヨード-2-ブロモ-2-トリフルオルメチル-3,3,3-トリフルオロプロパン、1-ブロモ-2-ヨード-2-フェニルパーフルオロエタン、1-ヨード-2-ブロモ-2-フェニルパーフルオロエタン、3-ブロモ-4-ヨードパーフルオロブテン-1、3-ヨード-4-ブロモパーフルオロブテン-1、1-ヨード-4-ブロモパーフルオロブテン-1、3-ブロモ-4-ヨード-3,4,4-トリフルオロブテン-1、4-ブロモ-3-ヨード-3,4,4-トリフルオロブテン-1、3-ブロモ-4-ヨード-1,1,2-トリフルオロブテン-1、4-ブロモ-5-ヨードパーフルオロペンテン-1、4-ヨード-5-ブロモパーフルオロペンテン-1、4-ブロモ-5-ヨード-1,1,2-トリフルオロペンテン-1、4-ヨード-5-ブロモ-1,1,2-トリフルオロペンテン-1、1-ブロモ-2-ヨードパー *

*フルオロエチルパーフルオロメチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロエチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロプロピルエーテル、2-ブロモ-3-ヨードパーフルオロプロピルパーフルオロビニルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルパーフルオロアリルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードパーフルオロエチルメチルエーテル、1-ヨード-2-ブロモパーフルオロエチルエチルエーテル、1-ヨード-2-ブロモエチルエチルエーテル、1-ブロモ-2-ヨードエチル-2'-クロロエチルエーテル等が挙げられる。これらの含ヨウ素臭素化合物は、適宜公知の方法により製造することができ、例えば含フッ素オレフィンに臭化ヨウ素を反応させることにより、モノブロモモノヨード含フッ素オレフィンが得られる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正内容】

【0055】 参考例6

参考例5において、1,4-ジヨードパーフルオロブタンの代わりに、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタンが5.17g用いられた。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】 参考例7

参考例6において、1-ブロモ-2-ヨードテトラフルオロエタンの代わりに、マロン酸エチルが5.0g用いられた。

【手続補正言】

【提出日】平成11年7月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項10

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項10】 パーオキサイド系架橋剤と反応する反応点をそれぞれ有する含フッ素エラストマーおよびフッ素樹脂が用いられた請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項12

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項12】 ホリオール系架橋剤と反応する反応点をそれぞれ有する含フッ素エラストマーおよびフッ素樹脂が用いられた請求項1記載の含フッ素共重合体組成物。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】 含フッ素エラストマーとブレンドされるフッ素樹脂としては、その分子内にフッ素原子を有し、室温以上、好ましくは120℃以上、特に好ましくは140℃以上の軟化点を有する重合体であって、含フッ素エラス

トマーと共通の架橋剤と反応する反応点を有するものが用いられる。軟化点が120°C以上のものを用いた場合には、加工性および常態物性が改善されるばかりではなく、低温特性、特にTR-70値の改善が顕著に造成される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】 含フッ素エラストマーおよびフッ素樹脂中に、それぞれ約0.005～0.050ミリモル/qポリマー、好ましくは約0.01～0.04ミリモル/qポリマーの割合で導入されたヨウ素基あるいはこのような割合のヨウ素基と共に約0.005～0.050ミリモル、好ましくは約0.01～0.04ミ

リモル/qポリマーの割合で導入された臭素基が存在する場合には、有機過酸化物が架橋剤として用いられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】 これらの有機過酸化物と共に、必要に応じて例えばトリ(メタ)アリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、トリス(ジアリルアミン)-s-トリアジン、亜リン酸トリアリル、1,2-ポリブタジエン、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート等の多官能性不飽和化合物共架橋剤が併用されることが好ましい。